

PAT-NO: JP363287986A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 63287986 A
TITLE: HOLOGRAM
PUBN-DATE: November 25, 1988

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KUWAYAMA, TETSUO
TANIGUCHI, NAOSATO
YUASA, SATOSHI
YOSHINAGA, YOKO
KISHI, HIROYOSHI
YOKONO, KOJIRO
NISHIDE, KATSUHIKO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

CANON INC

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP62122664

APPL-DATE: May 21, 1987

INT-CL (IPC): G03H001/02

US-CL-CURRENT: 359/1, 359/3 , 359/361 , 430/2

ABSTRACT:

PURPOSE: To prevent deterioration by UV light and to obtain a hologram which does not yellow over a long period of time by providing a layer having UV light absorptivity in an optical path to a hologram grating.

CONSTITUTION: The hologram grating 101 is formed on a substrate 102 consisting of substrate glass having UV ray absorptivity and a cover plate 104 is adhered by means of a transparent adhesive agent 103 to this grating. The

luminous flux 2 from the sun 1 transmits the substrate 102 and is reflected and diffracted by the hologram grating 101 to form the diffracted luminous flux 3 which is entered to an energy converter 14 such as solar light power generator. Since the substrate 102 has the UV ray absorptivity, the yellowing of the sensitizing agent in the hologram grating and the high polymer constituting the diffraction grating by reacting with the UV light does not arise and the good performance is maintained over a long period of time.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-287986

⑨ Int. Cl.

G 03 H 1/02

識別記号

庁内整理番号

8106-2H

⑭ 公開 昭和63年(1988)11月25日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 ホログラム

⑯ 特 願 昭62-122664

⑰ 出 願 昭62(1987)5月21日

⑱ 発 明 者	桑 山 哲 郎	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑱ 発 明 者	谷 口 尚 郷	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑱ 発 明 者	湯 浅 聡	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑱ 発 明 者	吉 永 曜 子	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑱ 発 明 者	岸 博 義	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑱ 発 明 者	横 野 幸 次 郎	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑱ 発 明 者	西 出 勝 彦	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑰ 出 願 人	キャノン株式会社	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	
⑲ 代 理 人	弁理士 吉田 勝 広		

明 細 書

(従来技術)

1. 発明の名称

ホログラム

2. 特許請求の範囲

(1) 体積型ホログラム格子と、可視光の一部或いは全部を透過する光透過性部材とを有し、外部より光束が入射して上記ホログラム格子に至る光路中に、少なくとも一層の紫外光吸収又は反射特性を有する層を設けたことを特徴とするホログラム。

(2) ホログラム格子が芳香環又はヘテロ環を単位構造中に含む重合体及びその架橋物により構成されている特許請求の範囲第(1)項に記載のホログラム。

発明の詳細な説明

3. 考案の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はホログラムに関し、特に可視光或いは赤外光を受けて回折光を発生させるのに用いられる体積型ホログラムに関する。

ホログラム、なかでも位相体積型ホログラムは、理論的に100%の高回折効率が得られること、透明度が高いこと、入射光に対して高い角度選択特性と波長選択特性を有すること等の多くの長所を有しており、太陽熱利用システムの集光レンズ、航空機用や自動車用のヘッドアップディスプレイ用光学素子、ディスプレイホログラム素子等、多くの分野に用いることが提案されている。

又、ここで使用されているホログラムの記録材料としては、重クロム酸ゼラチン以外にも、特開昭53-15152号公報に開示されている各種フォトリソマー、特開昭53-15153号公報に開示されているポリビニルカルバゾール系の材料、特開昭53-15154号公報に開示されているアラビアゴムを代表する多糖類等種々のものが利用可能である。

(発明が解決しようとしている問題点)

従来、これらの光学的特性の優れた体積型ホログラム素材、例えば、太陽光発電の集光光学素子

として使用する際には、素子の耐久性の上で問題の生じることがあった。すなわち、直射日光下に1年以上放置しておくと、素子の黄変が生じてしまう問題があった。

この結果、青色光まで使用するシステムでは、この色光からのエネルギー変換効率が低下し、又、ディスプレイに使用する場合には、目視に対して不快な印象を与えるという問題が生じている。

この主原因は、ホログラム素子を照射する光束中に含まれる紫外光であり、この紫外光が焼付け時のレーザー光に感度を持たせるために用いられる増感剤或いは回折格子を構成している高分子と反応した結果黄変が生じるものである。

本発明の目的は、このような黄変の生じない長期にわたって使用可能なホログラムを与えることである。

(問題点を解決するための手段)

上記本発明の目的は以下の本発明によって達成される。

電気エネルギーに変換される。ホログラム格子に対しては、カバー板104が接着剤103を介して接着されている。いま、ホログラム格子に対して有害な光が波長300nm以下の光である場合には、それに対応した紫外線吸収ガラス(例えばホーヤ株式会社製のUV-30やUV-32(商品名))を基板102として用いると良く、又、400nmまでの比較的長波長の紫外光まで除去する必要がある場合には同じくホーヤ株式会社製L-42(商品名)が基板102として用いられる。

この結果、上記の光学素子の製法は下記如き手順となる。

まず、上記の様な紫外線吸収性を有する基板ガラスを購入し、十分に洗浄しておく。

次にポリビニルカルバゾール2.0g、四沃化炭素0.2g及び2,6-ジ-tert-ブチルフェノール20mgをモノクロルベンゼン25gに溶解し、暗所にて前述の紫外光吸収ガラスに塗工し、暗所にて乾燥して、厚さ20μmのホログラム用基材を得た。この基材をアルゴンレーザーの

すなわち、本発明は、体積型ホログラム格子と、可視光の一部或いは全部を透過する光透過性部材とを有し、外部より光束が入射して上記ホログラム格子に至る光路中に、少なくとも一層の紫外光吸収又は反射特性を有する層を設けたことを特徴とするホログラムである。

(作 用)

外光がホログラム格子に至る光路中に、有害な波長域の紫外光を反射或いは吸収する特性を有する層を少なくとも一層設けることにより、ホログラムの長期使用中に生じる黄変を防止することができる。

(好ましい実施態様)

次に本発明の好ましい実施例を図解的に示す添付図面を参照して本発明を更に詳しく説明する。

第1図に本発明の第1の実施例を示す。太陽1からの光束2は、基板102を透過した後、ホログラム格子101により回折されて回折光束3となり、エネルギー変換器14に入射して熱或いは

5146Åの輝線を用い第2図示のような光学系で露光を行った。

ここで、アルゴンレーザー201からの光束はビームスプリッター202で分割され、一方の光束はミラー203で反射された後、顕微鏡対物レンズ204で拡げられた後、非球面レンズ205を通った後、基板102上のホログラム基材99に入射する。一方、ビームスプリッター202を透過した光束はミラー206で反射され、顕微鏡対物レンズ207で拡げられた後、非球面レンズ208により集束光となってホログラム基材99に入射する。

両者の光束は干渉して感光剤99中に三次元的干渉縞を形成し、所望の体積型ホログラム格子が得られる。

露光済みの基材は、40℃のキシレン中に2分間浸漬することにより、ハロゲン含有化合物を除去した後、35℃のキシレン膨潤液に2分間浸漬して膨潤させた後、キシレン50wt%及びn-ヘキサン50wt%の混合液に1分間浸漬し、次に

n-ヘキサン収縮液に浸漬させてホログラムを得た。

得られたホログラムにカバーガラス104を接着剤103を介して接着し、本発明の1実施例のホログラムが得られる。

このようにして得られたホログラムは、波長0.6μmの光に対して回折効率が全面に80%以上であった。

又、1KWのキセノンランプで照射して、十年間に相当する加速試験を行った後回折効率を測定したが、低下量は僅かに5%以下で、殆ど変化は無いと判定された。

ここで、種々試験したホログラム材料は下記のもので、いずれも良好な結果が得られた。

ホログラム基材の主体をなすものとして好ましい例は、その単位構造中にラジカルによって置換可能な反応位置を有する芳香環又はヘテロ環を含んでなる重合体であり、その1例は、構造中に芳香環又はヘテロ環を有するビニル化合物の付加重合体又は付加重合体或いはそれらの混合物であ

ン化スチレン重合体、ポリスチレン/スチレン-ブタジエン共重合体混合物、ABS樹脂、ポリビニルアニゾール、ポリビニルアニリン、ポリビニルベンゾエート、ポリビニルスチルベン、ポリビニルヒドロキノン、ポリ-α、β-ビニルナフタリン、ポリアセナフチレン、ポリビニルアンスラセン、ポリビニルフェナントレン、ポリビニルピレン、ポリビニルピリジン、ポリビニルピロリドン、ポリ-N-ビニルフタルイミド、ポリビニルインデン、ポリビニルフルオレン、ポリビニルフラン、ポリビニルベンゾフラン、ポリビニルインドール、ポリビニルインドリン、ポリビニルオキサゾール、ポリビニルベンゾオキサゾール、ポリビニルチアゾール、ポリビニルベンゾチアゾール、ポリビニルチオフエン、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピロール、ポリビニルピラゾール、ポリビニルトリアゾール、ポリビニルテトラゾール、ポリビニルベンズイミダゾール、ポリビニルキノリン、ポリビニルジベンゾフラン、ポリビニルチアジン、ポリビニルピリダジン、ポ

る。

他の例は、単量体成分の少なくとも1種が芳香環又はヘテロ環を有する化合物であるところの縮重合重合体である。尚、この場合芳香環又はヘテロ環は、ハロゲン、アルキル、アミノ、ニトロ、シアノ、チオシアノ、カルボキシル、アルコキシ、アシル、スルホニル基等の置換基で置換されているものであってもよい。

これらの重合体の好ましい具体例を挙げれば以下の通りである。

ポリスチレン、ポリ-P-メチルスチレン、ポリ-α-メチルスチレン、ポリ-P-ジビニルベンゼン、ポリ-2,5-ジクロルスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-塩化ビニリデン共重合体、スチレン-アクリルエステル-アクリルアミド共重合体、スチレン-不飽和ポリエステル共重合体、スチレン-グリシジルメタアクリレート共重合体、ハロゲ

リビニルピリミジン、ポリビニルピラジン、ポリビニルトリアジン、ポリビニルカルバゾール、ビニルカルバゾール-スチレン共重合体、ビニルカルバゾール-塩化ビニリデン共重合体、ビニルカルバゾール-スチレン共重合体、ビニルカルバゾール-メチルメタアクリレート共重合体、ビニルカルバゾール-ビニルアンスラセン共重合体、ビニルカルバゾール-ビニルピリジン共重合体、ビニルカルバゾール-アクリレート共重合体、ビニルカルバゾール-エチルアクリレート共重合体、ビニルカルバゾール-アクリロニトリル共重合体、ビニルカルバゾール-ブチルアクリレート共重合体、ビニルカルバゾール-ニトロビニルカルバゾール共重合体、ニトロ化ポリビニルカルバゾール、ポリビニルアミノカルバゾール、ビニルカルバゾール-N-メチルアミノビニルカルバゾール共重合体、ハロゲン置換ポリビニルカルバゾール、ビニルカルバゾール-ジブロムビニルカルバゾール共重合体、ポリヨードビニルカルバゾール、ポリベンジリデンビニルカルバゾール、

ポリプロベニルカルバゾール、クマロン樹脂、クマロン-インデン樹脂、フェノール-ホルマリン樹脂、クレゾール-ホルマリン樹脂、変性フェノール樹脂、フェノール-フルフラール樹脂、レゾルシン樹脂、スルホアミド樹脂、アニリン樹脂、キシレン樹脂、トルエン樹脂、グリブタル樹脂、変性グリブタル樹脂、テレフタル酸系樹脂、イソフタル酸系樹脂、マレイン酸樹脂、ポリ(1,4-シクロヘキシレンジメチレン)テレフタレート、ポリジアリルフタレート、ポリアリルホスホネート、ポリカーボネート、ポリアリル-ジグリコールカーボネート、ポリ燐酸エステル、ベンゾフラン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリ尿素樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ型樹脂、ポリフェニレンオキシド、ハロゲン置換ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレン、ポリ-パークシリレン(バリレンN)、置換ポリキシリレン、フェノールスルホン酸樹脂、フェノールカルボン酸樹脂、チオコール樹脂、ポリチオコール-スチレン樹脂。

CCl₄、CBr₄、CBr₃Cl、
CBr₂I、CBr₂I₂、CH₂I₂、
CHBrI₂、CHClI₂、CCl₂I₂、
C₂Cl₆、C₂BrCl₅、CH₃CBr₃、
CH₂BrCBr₃、CHBr₂CBr₃、
CBr₃CBr₃、CBr₃CH₂OH、
CH₃Cl₃、CH₃CCl₂CCl₃、
CCl₃CH₂CCl₃、
CHCl₂CCl₂CCl₃、
CCl₃CHClCCl₃、
CCl₃CCl₂CCl₃、
CH₃CBr₂CH₃、
CH₃CHBrCBr₃、
CH₂BrCH₂CBr₃、
CH₃CBr₂CHBr₃、
CH₂BrCBr₂CH₂Br、
CBr₃CH₂CBr₃、
CBr₃CHBrCBr₃、
CHBr₂CH₂CHBr₂、
CHBr₂CHBrCHBr₂、

尚、上記重合体は2種以上混合して使用することも可能である。中でも、単位構造中にカルバゾール環を有する重合体を使用した場合、高回折効率のホログラムが得易く好ましい。

上記ホログラム感材は予めハロゲン含有化合物によって、幅射線に対して活性にされている必要がある。

ハロゲン含有化合物は、少なくとも一分子中に一箇所以上、同一炭素にハロゲン原子が2個以上置換された構造を有する化合物であり、かかる化合物は前述の重合体と共存して比較的高感度のホログラム感材を構成する。中でもハ素含有化合物は、ハ素原子の重原子効果の為に極めて高感度の感材を構成し、且つ、その本来の色調が黄色乃至橙色の為に感材の感度が可視波長域にも十分あり、特に好適な化合物である。

以下、好ましいハロゲン含有化合物の具体例を列挙する。但し、これ等に限定されるものではない。

CI₄、CHI₃、CBr₄、CHBr₃、
CHBr₂CBr₂CHBr₂、
CH₂CH₂CBr₃、
CH₂CHBrCHBr₂、
CH₂Cl₂CH₂、CH₃CHCH₂I、
CH₃Cl₂CHI₂、C₂H₅CHI₂、
CHBr₂CHOHCHBr₂、
CH₂CHOHCHBr₂、C₂H₅Cl₃、
CCl₂BI=CCl₂Br、CBr₂=CBr₂、
CH₂=CI₂、CCl₂I=CCl₂I、
CBrI=CBrI、CI₂=CI₂、
C₆H₅CBr₃、C₆H₅CCl₃、
C₆H₅COCBr₃、C₆H₅COCCl₃、
CBr₂SO₂CBr₃、
CBr₂SO₂CHBr₂、
CBr₂SO₂CBr₃、
C₆H₅SO₂CBr₃、
CHBr₂SO₂CHBr₂、
CH₂BrSO₂CHBr₂、
P-Cl-C₆H₄SO₂CCl₃、
P-NO₂-C₆H₄SO₂CBr₃、

2-トリクロロメチルベンゾチアゾリルスルホン-2、

4、6-ジメチルピリミジル-2-トリプロモメチルスルホン、

2、4-ジクロロフェニルトリクロロメチルスルホン、

2-メチル-4-クロロフェニルトリクロロメチルスルホン、

2、5-ジメチル-4-クロロフェニルトリクロロメチルスルホン、

2、4-ジクロロフェニルトリプロモメチルスルホン。

上記ホログラム感材は、上述の重合体及びハロゲン含有化合物を所定の割合で適宜溶媒に溶解させるか分散液とした後、ガラスや透明性樹脂フィルム等の支持体上に塗膜として得るか又はそれ自身でフィルム化して得られる。この場合、ハロゲン含有化合物は重合体に対して1乃至200重量%、特に好ましくは5乃至50重量%の範囲で使用されるのがよい。また、使用する重合体のフイ

ものが挙げられる。

現像工程は第一の溶媒を用いる膨潤工程及び第二の溶媒による収縮工程の2つのステップからなり、これらの工程間に中間処理工程を設けることもできる。

すなわち、第一の溶媒を用いる感材の膨潤は、上記露光工程によりホログラム潜像の形成された感材を、第一の溶媒である膨潤液で処理して形成されたホログラムパターンに応じた膨潤を引き起すものであり、第二の溶媒による処理は、膨潤状態の感材を十分に収縮させて、上記膨潤状態に応じたホログラムの増幅及び固定化を行うものである。

第一の溶媒である膨潤液とは、芳香族又はヘテロ環を構造中に含有する重合体及びその重合体とハロゲン含有化合物との光反応の結果生成される重合体架橋物に対し、短時間で殆ど溶出させることのない溶媒であり、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン（オルト体、メタ体、パラ体及びそれらの混合物）、エチルベンゼン、n-プロピル

ルム形成能が乏しい場合には、可塑剤を添加し、更にハロゲン含有化合物が安定性に欠ける場合には酸化防止剤を別途加えてもよい。

可塑剤としては、ターフェニル、塩素化ジフェニル、塩素化ナフタリン、塩素化パラフィン、チオコール樹脂、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂、クマロン-インデン樹脂等を使用し、又、酸化防止剤としては置換フェノール類等、種々公知の酸化防止剤が使用できる。

露光された感材は、未反応のハロゲン含有化合物を除去した後膨潤液で処理して膨潤させ、更に収縮液で処理して収縮させる一連の溶媒処理による現像工程を経てホログラムを形成する。

未反応のハロゲン含有化合物の除去は、光反応により生成する重合体架橋物を殆ど溶出させることのない溶媒中で処理してハロゲン含有化合物のみを溶出させることにより行われる。この工程は後の現像工程中の膨潤液での処理中に同時に行うこともできるし、別に行うこともできる。

使用できる溶媒は、以下に述べる膨潤液と同じ

ベンゼン、クメン、フェノール、クレゾール、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、ニトロベンゼン、ベンジルアルコール、ベンジルクロライド、ベンジルプロマイド、 α -メチルナフタリン、 α -クロルナフタリン等のベンゼン及びナフタリンの誘導体、ジクロルメタン、クロロホルム、トリクロルエチレン、トリクロルエタン、ジクロルエタン、プロモホルム等のハロゲン置換の飽和又は不飽和の炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、蟻酸エチル等のエステル類、その他のアミン類、アミド類等が挙げられる。

これらの溶媒には、室温付近の温度では感光層を形成する重合体に対し、溶解作用を有するもの又は全く膨潤作用しないものをも含むが、現像処理温度を変えることにより使用可能となるものである。

以上の中でも実用的に有利な溶媒は、キシレン（オルト体、メタ体、パラ体及びそれらの混合

物) 或いはキシレンと他の溶媒との混合溶媒である。

又、第二の溶媒である収縮液は、基材に対して膨潤又は溶解作用を有せず且つ上記膨潤液と相溶性のある溶媒は全て使用可能であり、例えば、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、イソオクタン、シクロヘキサン等のアルカン、シクロアルカン類、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、*n*-アミルアルコール、イソアミルアルコール等のアルコール類、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル類等が使用される。

中でも炭素数5乃至7の飽和炭化水素は収縮効果に優れ、単独或いは相互の混合或いは他の溶媒との混合によって本工程に用いるのに好適である。

現像処理されたホログラムは、紫外線吸収剤を

回折されて光束3となり、観察者4に対するヘッドアップディスプレイとすることができる。

このように接着剤に紫外線吸収剤を混入させることにより、最も安価に紫外線劣化防止を行なうことができる。又、小ロットで種々の特性の製品を製造する際にも、最終接着工程のみを変更すればよいので、市場の変化に迅速に対応できる特徴がある。

又、紫外線吸収手段としては上述の紫外線吸収ガラス、紫外線反射コーティング、紫外線吸収接着剤の外に、紫外線を吸収又は反射するプラスチックフィルムや適当な塗料を用いることもできる。

又、紫外線吸収層はホログラム格子に対して紫外光が入射する側のみ設ければよく、上面から光が入射する場合は上面に、そして両側から入射する場合は両面に用いることができる。

又、必要に応じて種々の方法を組合せることも可能である。

(効果)

含んだ接着剤103を介してカバー板104を貼付ける。このようにして、ホログラム格子の両側から照射される紫外光をともに防止することができる。

第3図を用いて本発明の第2の実施例を説明する。

本実施例において、ガラス基板102には、紫外線反射特性を有し、可視光に対して反射防止特性を有する光学多層膜98が蒸着されている。

このガラス板は洗浄された後、コーティング98の反対側の面に基材が塗布され、且つ露光が行なわれる。この手順をとることにより、紫外線反射コーティング98は、ガラス基板を加熱できるハードコートとすることができる。又、ホログラム格子の焼付を行うレーザー光に対し、このコーティング98は反射防止コーティングとして備くため、光量の利用効率が高くなり、又、焼付時のゴースト光防止の働きもする。

尚、第3図において、投影光学系(不図示)からの光束2は、ホログラム格子101により反射

以上の本発明により、ホログラム格子の紫外光による劣化を完全に防止することが可能になった。この結果、対紫外線特性には多少種があっても対湿度特性が最も優れた種々の材料を使用することが可能となり、その産業上の利益は大きい。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の第1の実施例を示した断面図、第2図は本発明の第1の実施例に用いるホログラム光学素子を作成する光学系を示す図、第3図は本発明の第2の実施例を示す図である。

1 : 光源

2 : ホログラムを照明する光束

3 : ホログラムからの回折光

4 : 観察者

14 : エネルギー変換器

98 : コーティング

99 : 感光材料層

101 : ホログラム格子

102 : 基板ガラス

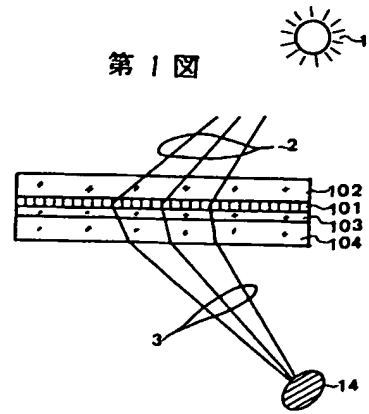
103 : 接着剤

- 104 : カバー板
- 201 : レーザー光源
- 202 : ビームスプリッター
- 203、206 : 反射ミラー
- 204、207 : 顕微鏡対物レンズ
- 205、208 : 非球面レンズ

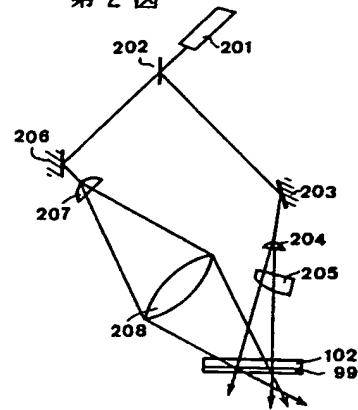
特許出願人 キヤノン株式会社

代理人 弁理士 吉田 勝 広

第1図



第2図



第3図

